

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-153511

(43)Date of publication of application : 01.07.1991

(51)Int.Cl.

C01B 31/04

C01B 31/00

(21)Application number : 01-292673

(71)Applicant : RIKAGAKU KENKYUSHO
HITACHI POWDERED METALS CO LTD

(22)Date of filing : 10.11.1989

(72)Inventor : KUGA YOSHIHISA
ENDO SHIGEHISA
CHIYODA HIROYOSHI
TAKEUCHI KAZUO

(54) METHOD FOR FINELY FLAKING GRAPHITE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain fine flaky particles having superior anisotropy by intercalating a guest substance between the layers of graphite to form an intercalation compd. and crushing this compd. in vacuum.

CONSTITUTION: A guest substance such as K, K-NH₃, Br, FeCl₃ or SbCl₅ is intercalated between the layers of graphite to form an intralaminar compd. This compd. is finely flaked by crushing in vacuum or in an atmosphere of an inert gas or dry air optionally after expansion by rapid heating. When the resulting fine flaky graphite is mixed with a solvent, oil, etc., and used to form a graphite coating film, a long service life and high reliability are obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-153511

⑤ Int. Cl.⁵

C 01 B 31/04
31/00

識別記号

1 0 1 Z

庁内整理番号

6345-4G
6345-4G

④ 公開 平成3年(1991)7月1日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 黒鉛の微薄片化方法

⑰ 特 願 平1-292673

⑱ 出 願 平1(1989)11月10日

特許法第30条第1項適用 平成元年9月25日、炭素材料学会発行の「炭素 1989 (No.139)」に発表

⑲ 発 明 者	空 閑 良 壽	埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内
⑲ 発 明 者	遠 藤 茂 寿	埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内
⑲ 発 明 者	千 代 田 博 宜	東京都国分寺市新町3-17-13
⑲ 発 明 者	武 内 一 夫	埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内
⑲ 出 願 人	理 化 学 研 究 所	埼玉県和光市広沢2番1号
⑲ 出 願 人	日立粉末冶金株式会社	千葉県松戸市稔台520番地
⑲ 代 理 人	弁理士 中 村 稔	外7名

明 細 書

1. 発明の名称 黒鉛の微薄片化方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 黒鉛の層間にゲスト物質の原子、分子、イオンをインターカレートして層間化合物を形成して、真空中、不活性ガス中、乾燥空気中のいずれかの雰囲気中で粉碎することを特徴とする黒鉛の微薄片化方法。
- (2) 特許請求の範囲第(1)項記載の層間化合物を急熱膨張させた後、真空中、不活性ガス中、乾燥空気中のいずれかの雰囲気中で粉碎することを特徴とする黒鉛の微薄片化方法。
- (3) 特許請求の範囲第(1)項記載のゲスト物質がカリウム(K)、カリウム-アンモニア(K-NH₃)、臭素(Br)、塩化鉄(FeCl₃)、塩化アンチモン(SbCl₃)であることを特徴とする黒鉛の微薄片化方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電気、化学、冶金、ロケット等の分野に係わり、詳しくは、層状構造を成す黒鉛の層間に層間化合物(Graphite Intercalation Compound; 以下、GICと言う)を形成して、所定の雰囲気中で粉碎して微薄片化することを特徴とする黒鉛の微薄片化方法に関する。

(従来技術)

黒鉛は層状構造の層間方向と層面に垂直な方向で、電気伝導性や熱伝導率等の性質が異なる異方性を有し、既に、工業用素材として広く用いられている。とりわけ電子工学の分野、例えばカラーブラウン管の光吸収用黒色ストライプやファンネル内面の導電膜として黒鉛製塗膜が用いられている。他方、絶縁性基板上に黒鉛の回路を描画して電子部品に用いるなどの用途も拡大している。このような黒鉛製塗膜は、その成膜工程において塗布むら、脱離、ひび割れが無く、長寿命などの高信頼性が要求されている。従って、黒鉛原料を微

細化、特に微薄片化して膜の性能、膜の強度、薄膜化等を向上することが重要な課題となっていた。

従来、水等に適当な分散剤を加えて24～48時間以上で湿式粉碎を行い、歩留り10wt%程度で $0.2\mu\text{m}$ 以下の黒鉛微薄片粒子が得られている。また、微粉末を乾式の状態で生成できれば、それを油、溶剤等と混合して高機能的に用いることが可能になるため、実際に、黒鉛を真空中あるいは He 等不活性ガス中で粉碎する方法が報告されている(上原、浅井、神保、田中：化学工学論文集、第4巻、第6号、p639～645(1978))。一方、黒鉛はその層間にゲスト物質(インターカレント)として HNO_3 - H_2SO_4 混酸、ハロゲン、アルカリ金属、アルカリ土類金属、フッ化物、塩化物等種々の物質を挿入(インターカレート)して、GICを形成することが知られており(高橋、阿久沢：実験技術講座、炭素、(No111)、p171～178(1982))、 HNO_3 - H_2SO_4 混酸のGICを形成して、これを800℃程度まで加熱し、ゲスト物質の HNO_3 - H_2SO_4 を急激に脱ガスして見掛け

の容積を数～数十100倍程度に膨張させ、この膨張黒鉛に水蒸気、ベンゼン等の有機蒸気を吸着させ、液体窒素で凍結させた後、冷凍粉碎する方法が提案されている〔大阪工業技術試験所ニュース：No12、(1985)〕。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、上述した従来技術は、単に微粒子の調達を目的としていたため、粒子形状は立体的あるいはブロック状のものであり、重要な性質である異方性を生かせる薄片形状のものではなかった。また、乾式粉碎では黒鉛等の層状物質のもつ高い潤滑性、湿潤性のためにサブミクロンの微薄片粒子を得るには困難な方法であった。

一旦、層間化合物を生成した後、その急加熱脱ガス処理、有機蒸気等の吸着液体窒素による冷却、凍結粉碎、さらに吸着蒸気の脱離という方法もあるが、得られた微薄片の大きさは粒径で数十 μm 程度、アスペクト比(粒子の径/厚さ)で700程度が限度であり、種々の複雑な工程が必要という欠点があった。しかも、数100倍に膨張させ

た黒鉛ではかさ比重が非常に大きいため処理量(重量)が非常に小さく、工業的スケールアップが困難であること、また、混酸系の膨張黒鉛を製造する工程で、その残酸が黒鉛中に滞り、その完全除去が非常に困難であった。そのため残酸(強酸)による腐食が将来的に大きな問題となっていた。

(課題を解決するための手段)

上記の課題は、黒鉛の層間にゲスト物質の原子、分子、イオンをインターカレートして層間化合物を形成して真空中または不活性ガス中で粉碎する本方法、または前記層間化合物を急熱膨張させた後、真空中、不活性ガス中、乾燥空気中のいずれかの雰囲気中で粉碎する本方法によって解決することができる。

前記ゲスト物質としてはカリウム(K)、カリウム-アンモニア(K-NH_3)、臭素(Br)、塩化鉄(FeCl_3)、塩化アンチモン(SbCl_3)を用いることができる。

(作用)

黒鉛は炭素原子の六角網状平面が層状に積層し

た構造から成り、層状構造の平面と垂直方向とで物理的性質が異なる異方性を有し、その層間にゲスト物質の原子、分子、イオンを挿入してGICを形成する性質がある。その層間にインターカレントのカリウム(K)、カリウム-アンモニア(K-NH_3)、臭素(Br)等をインターカレートしたGICは、層間間隔が拡張されて機械的な力による粉碎効率が向上し、更に加熱処理による脱ガスによって、その層間が数～数百倍にも膨張するので粉碎効率は著しく向上する。従って、GICあるいはその膨張化物を真空、不活性ガス等の雰囲気中で粉碎することにより、所望の大きさの微粒子、特に異方性に優れた微薄片粒子を製造することができる。

(実施例)

以下に、本発明の実施例を図面を参照しつつ詳細に説明する。

K-GICを合成するため、粒径が $90\mu\text{m}$ ～ $125\mu\text{m}$ の天然黒鉛を乾燥器中で140℃、48時間乾燥させ、更に約 10^{-3}Torr に真空引きして約14時間以上、70℃で付着物質を焼き出

しする。第1図は、層間化合物を合成するためのブレイカブルシール付き反応容器の概略図である。焼き出し後、反応容器10中に純度99.9%のカリウム金属11と前記黒鉛12をアルゴンガス雰囲気中でサンプリングする。コック13を開口し、反応容器を十分(約 10^{-3} Torr)に真空引きした後、真空状態を保ったまま反応管を切断部14で封じ切り、容器全体を電気炉で加熱し、K-GICの合成を進行させた。約300℃で約72時間後、黒鉛は第1ステージの金色のKC₆に変化していることが確認された。更にK-NH₂-GICを生成するため、まず、前記方法と同様にしてK-GICを合成した後、ブレイカブルシール15を破りNH₃ガスを吸収させ、-44℃(アセトニトリル・スラッシュバス)で数時間反応させ、その後室温で数時間次に過剰NH₃を除去してK-NH₂-GIC三元系層間化合物を合成した。更に前記K-NH₂-GICを750℃で20分間急加熱したところ、膨張率約1.3倍の膨張黒鉛が得られた。第2図は、上記層間化合物を

粉碎するために試作した振動ボールミルの概略図である。この粉碎容器は、粉碎雰囲気を作ることができる構造とした。粉碎容器20に黒鉛試料21と粉碎媒体のステンレス球22(外径5mm)を仕込み、ヒーター23で加熱しながら真空排気して水や不純物を除去した後、所望のガスを充填してバルブ24を閉じ、モーター電源を入れる。モーター25の回転運動は、カップリング26を介して偏心重り27に伝達され、バネ28で支持されたベース29に振動が与えられ、黒鉛試料はステンレス球の衝撃力によって粉碎される。粉碎容器は一度に最大6個取り付けることができる。粉碎条件は振動数994rpm、振幅10mm、粉碎媒体のステンレス球のみかけの充填率50%、各粉料は0.3gとし、同一条件の下に各試料を仕込んで粉碎した。粒度分布の測定は自然、遠心沈降法により行った。

第3図は、K-GIC及びK-NH₂-GICの粉碎結果と直接比較できるように真空乾燥処理を施した粒径88-125 μ mの天然黒鉛を乾燥

空气中、窒素ガス中、真空中で粉碎実験を行った結果のグラフである。図中の縦軸はフルイ通過50%径 x_{50} 、横軸は粉碎時間 t である。本実験では真空中粉碎において、約3時間で $x_{50}=0.4\mu$ mの最小値が得られることがわかる。N₂中粉碎の x_{50} においてもほぼ同様の結果である。一方、乾燥空气中の粉碎では生成物の x_{50} は、粉碎時間が6時間以内では他の場合よりも大きいことがわかる。

第4図にはK-GICの真空中粉碎、およびK-NH₂-GIC膨張黒鉛の真空中粉碎における x_{50} と粉碎時間との関係を示した。第3図の天然黒鉛の真空中粉碎結果と比較して、K-GICの真空粉碎では粉碎速度は小さいが、 x_{50} の最小値(粉碎時間=12時間)はほぼ等しく $x_{50}=0.4-0.5\mu$ mであることがわかる。また、膨張化K-NH₂-GICの真空中粉碎において粉碎時間が6時間以内ではみかけ上粉碎は進行せず、 x_{50} の値は 0.8μ mである。

次に、天然黒鉛(乾燥空气中及び真空中粉碎)、

K-GIC(真空中粉碎)、膨張化K-NH₂-GIC(真空中粉碎)で3時間粉碎して得られた生成物の x_{50} における粒子形状について各々電子顕微鏡による観察を行った。天然黒鉛の乾燥空气中または真空中粉碎で得られた生成物の形状は、塊状であり、凝集した様子が見られ、一方、K-GIC及び膨張化K-NH₂-GICの真空中粉碎生成物の形状は、天然黒鉛のそれと比較すると明らかに薄片状であることが認められた。

臭素をインターカレントとして用いた実施例では、膨張黒鉛の膨張率は約2.75倍であり、粉碎特性(真空中)もK-GICの場合とは異なった結果が得られた。このことより、GICの粉碎特性は用いるインターカレントによって変化することがわかった。従って、上記実施例の他に塩化鉄、塩化アンチモンをインターカレントとして用いた場合にも異なる粉碎特性が得られ、微薄片粒子生成の可能性が拡大する。

(発明の効果)

本発明によって得られた黒鉛の大きさは、K-

GICによる真空中粉碎において、 $x_{50}=0.4\mu\text{m}$ であり、しかも微薄片形状であるので黒鉛の有する異方性の性質を有効的に生かすことができる。従って、油、溶剤等と混合して黒鉛塗膜に用いることにより、高機能性膜を実現することができる。各利用分野における黒鉛塗布膜は、長寿命かつ高信頼性が得られ、膜の性能や強度も向上でき、超薄膜化の実現が可能になった。また、本法により得られた微薄片は、従来の混酸系のGICではないため、腐食の原因となる残酸の除去や凍結等の繁雑な工程を必要としないので経済的効果が大である。更に、本方法による微薄片粒子は、カリウムを含むので天然黒鉛よりも高い電気伝導性を有する利点がある。第5図には本発明により得られたK-GICと天然黒鉛の粉体電気抵抗を示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、層間化合物合成用ブレイカブルシール付き反応容器の概略図、

第2図は、粉碎用振動ボールミルの概略図、

第3図は、天然黒鉛の乾燥空气中、窒素ガス中、

真空中における粉碎実験結果を示すグラフ、

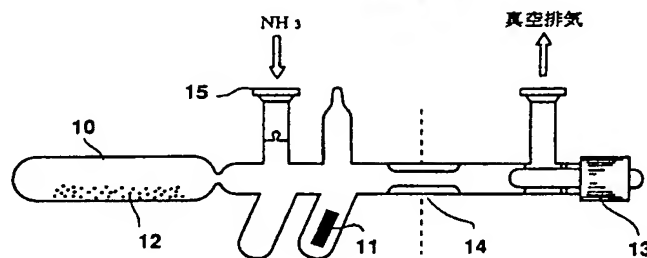
第4図は、K-GIC及び膨張化K-NH₂-GICの真空中における粉碎実験結果を示すグラフ、

第5図は、K-GICと天然黒鉛の粉体電気抵抗を示すグラフである。

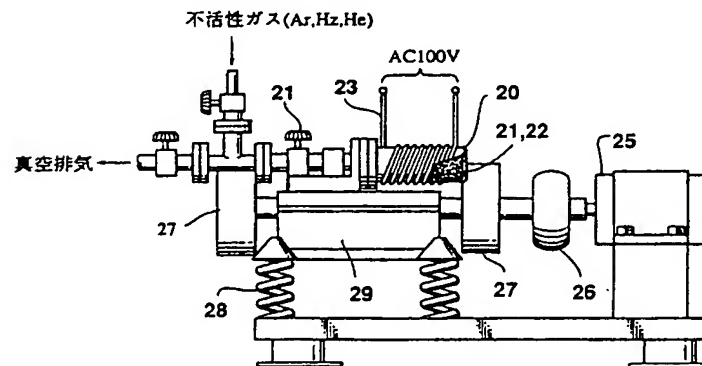
(符号の説明)

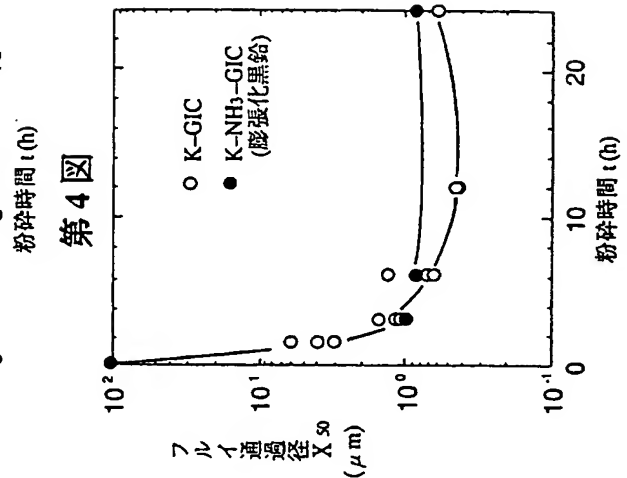
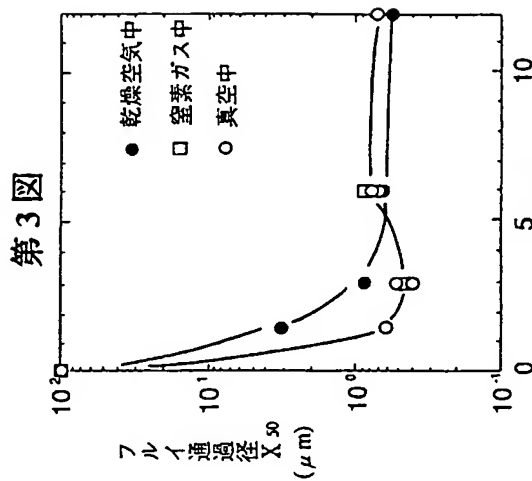
10…反応容器、11…カリウム金属、
12…天然黒鉛、13…コック、14…封じ切り、
15…ブレイカブルシール、20…粉碎容器、
21…黒鉛試料、22…ステンレス球、
23…ヒーター、24…バルブ、25…モーター、
26…カップリング、27…偏心重り、
28…バネ、29…ベース。

第1図

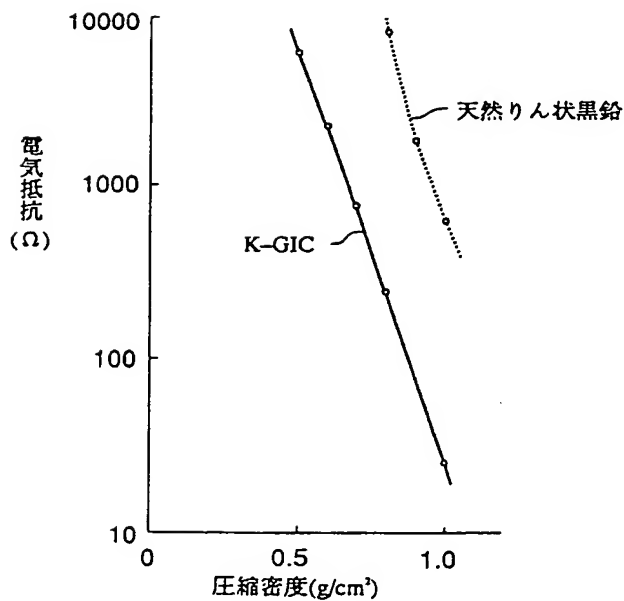


第2図





第5図



手続補正書(方式)

2.3.16

平成 年 月 日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

1. 事件の表示 平成1年特許願第292673号

2. 発明の名称 黒鉛の微薄片化方法

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

名 称 (679) 理 化 学 研 究 所

同 日立粉末冶金株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

電話(代) 211-8741

氏 名 (5995) 弁 理 士 中 村

5. 補正命令の日付 平成2年2月27日

6. 補正の対象

(1) 代理権を証明する書面
(2) 明 細 書
(3) 全 図 面

7. 補正の内容 別紙の通り

願書に最初に添付した明細書及び図面の
の浄書(内容に変更なし)